

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z	7415-4 J		
11/02	P T F	7415-4 J		
	P T G	7415-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数30(全 27 頁)

(21)出願番号	特願平4-153292	(71)出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ ントン、マーケット・ストリート 1007
(22)出願日	平成4年(1992)6月12日	(72)発明者	ショウーフワー・マー アメリカ合衆国ペンシルベニア州19317、 チャッツフォード、コンステイテューショ ンドライブ2エイ
(31)優先権主張番号	7 1 4 8 7 8	(74)代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)
(32)優先日	1991年6月13日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェットプリンター用の水性顔料入りインク

## (57)【要約】

【構成】 水性のキャリヤ媒体、親水性セグメントと顔料に結合するセグメントとを有する、ABまたはBABブロックコポリマー中に分散された顔料粒子およびインクの乾燥時間を短縮するのに十分な有効量の界面活性剤からなるインクジェットプリンター用顔料入りインクに関する。AブロックおよびBブロックは少なくとも300の分子量を有する。

【効果】 これらのインクは優れた印刷性、耐水性および耐にじみ性、耐光性および貯蔵安定性を有する画像を与える。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性のキャリア媒体およびABまたはBABブロックコポリマーによって安定化された顔料粒子からなる熱インクジェット顔料入りインクにおいて、このインクがインクの乾燥時間を短縮するのに十分な界面活性剤の有効量を含有することを特徴とする上記顔料入りインク。

【請求項2】 界面活性剤が陰イオン性または非イオン性である請求項1記載の熱インクジェット顔料入りインク。

【請求項3】 界面活性剤が全インク組成物の約0.1%～約10%の量で存在する請求項1記載の熱インクジェット顔料入りインク。

【請求項4】 界面活性剤がポリアルキレンオキシド変性のポリジメチルシロキサン、ポリエチレンオキシド、オクチルフェノキシポリエトキシエタノール、スルホコハク酸ナトリウムのジオクチルエステル、スルホコハク酸ナトリウムのジヘキシルエステルまたはその混合物である請求項1記載の熱インクジェット顔料入りインク。

【請求項5】 水性のキャリア媒体およびABまたはBABブロックコポリマーによって安定化された顔料粒子およびインク乾燥時間を短縮するのに十分な界面活性剤の有効量からなる顔料入りインクであって：

(a) Aセグメントは式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})(\text{Y})$ を有するアクリル系モノマーの疎水性ホモポリマーまたはコポリマー〔式中、Xは水素または $\text{CH}_3$ であり、そしてYは $\text{C}(\text{O})\text{OR}_1$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2\text{R}_3$ または $\text{CN}$ であり、ここで $\text{R}_1$ は炭素原子の1～20個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、そして $\text{R}_2$ および $\text{R}_3$ は水素または炭素原子の1～9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基である〕であり、このAセグメントは少なくともほぼ300の平均分子量を有しそして水に不溶であり；そして

(b) Bセグメントは親水性ポリマーまたはその塩であって：

(1) 式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})(\text{Y}^1)$ を有するアクリル系モノマー〔式中、Xは水素または $\text{CH}_3$ であり、そして $\text{Y}^1$ は $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2\text{R}_3$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_4\text{NR}_2\text{R}_3$ または $\text{C}(\text{O})\text{OR}_5$ であり、ここで $\text{R}_2$ および $\text{R}_3$ は水素または炭素原子の1～9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、 $\text{R}_4$ は炭素原子の1～5個を有するアルキルジラジカルであり、そして $\text{R}_5$ は炭素原子の1～20個を有するアルキルジラジカルであって、場合により1個またはそれ以上のヒドロキシルまたはエーテル基を含むものである〕からのものであるか；または

(2) (1)のアクリル系モノマーと式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})(\text{Y})$ を有するアクリル系モノマー〔式中、XおよびYは上述のAセグメントで定義した置換基である〕とのコポリマーであり；このBセグメントは少なくともほぼ300

0の平均分子量を有し、水に可溶であるが、但し、該セグメントBは該ブロックコポリマーの約10～90重量%を構成するものであることからなる顔料入りインク。

【請求項6】 界面活性剤が陰イオン性または非イオン性である請求項5記載の顔料入りインク。

【請求項7】 界面活性剤が全インク組成物の約0.1%～約10%の量で存在する請求項5記載の顔料入りインク。

【請求項8】 界面活性剤がポリアルキレンオキシド変性のポリジメチルシロキサン、ポリエチレンオキシド、オクチルフェノキシポリエトキシエタノール、スルホコハク酸ナトリウムのジオクチルエステル、スルホコハク酸ナトリウムのジヘキシルエステルまたはその混合物である請求項5記載の顔料入りインク。

【請求項9】 上記ブロックコポリマーのAセグメントが、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、メタクリロニトリル、2-トリメチルシロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、p-トリルメタクリレート、ソルビルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリロニトリル、2-トリメチルシロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、p-トリルアクリレートおよびソルビルアクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1つのモノマーから製造されるホモポリマーまたはコポリマーである請求項5記載の顔料入りインク。

【請求項10】 上記ブロックコポリマーのAセグメントがメチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレートまたは2-エチルヘキシルメタクリレートのポリマーである請求項9記載の顔料入りインク。

【請求項11】 Aセグメントがメチルメタクリレートとn-ブチルメタクリレートのコポリマーである請求項10記載の顔料入りインク。

【請求項12】 上記ブロックコポリマーのBセグメントが、メタクリル酸、アクリル酸、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、第3-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリルアミド、アクリルアミドおよびジメチル

アクリルアミドからなる群から選ばれた少なくとも1つのモノマーから製造されるホモポリマーまたはコポリマーである請求項5または10記載の顔料入りインク。

【請求項13】 上記ブロックコポリマーのBセグメントが、メタクリル酸またはジメチルアミノエチルメタクリレートのコポリマーである請求項5または10記載の顔料入りインク。

【請求項14】 上記インクがほぼ0.1～10%の顔料、0.1～20%のブロックコポリマーおよび70～99.8%の水性のキャリヤ媒体を含有する請求項5記載の顔料入りインク。

【請求項15】 上記インクがほぼ0.1～5%の顔料、0.1～5%のブロックコポリマーおよび90～99.8%の水性のキャリヤ媒体を含有する請求項14記載の顔料入りインク。

【請求項16】 上記ブロックコポリマーのAセグメントがメチルメタクリレート、ブチルメタクリレートまたは2-エチルヘキシルメタクリレートのコポリマーであり、Bセグメントがメタクリル酸またはジメチルアミノエチルメタクリレートのコポリマーである請求項14記載の顔料入りインク。

【請求項17】 Bセグメントが上記ブロックコポリマーのほぼ25～65重量%を構成している請求項5または14記載の顔料入りインク。

【請求項18】 Aセグメントモノマーがメチルメタクリレートであり、Bセグメントがメチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである請求項5または14記載の顔料入りインク。

【請求項19】 Aセグメントモノマーが2-エチルヘキシルメタクリレートであり、Bセグメントが2-エチルヘキシルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである請求項5または14記載の顔料入りインク。

【請求項20】 Aセグメントモノマーがn-ブチルメタクリレートであり、Bセグメントがn-ブチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである請求項5または14記載の顔料入りインク。

【請求項21】 Aセグメントモノマーがエチルヘキシルメタクリレートであり、Bセグメントがメチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである請求項5または14記載の顔料入りインク。

【請求項22】 Aセグメントモノマーがn-ブチルメタクリレートであり、Bセグメントが2-ヒドロキシエチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである請求項5または14記載の顔料入りインク。

【請求項23】 Aセグメントモノマーがメチルメタクリレートであり、Bセグメントが2-ヒドロキシエチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである請求項5または14記載の顔料入りインク。

【請求項24】 Aセグメントモノマーがメチルメタクリレートであり、Bセグメントがエチルヘキシルメタ

クリレートとメタクリル酸のコポリマーである請求項5または14記載の顔料入りインク。

【請求項25】 Aセグメントモノマーがブチルメタクリレートであり、Bセグメントがブチルメタクリレートとジメチルアミノエチルメタクリレートのコポリマーである請求項5または14記載の顔料入りインク。

【請求項26】 水性のキャリヤ媒体が水と多価アルコールの混合物である請求項5記載の顔料入りインク。

【請求項27】 顔料粒子がほぼ0.01～5ミクロンの大きさを有する請求項5記載の顔料入りインク。

【請求項28】 表面張力がほぼ30～70ダイン/センチの範囲にあり、粘度がほぼ1.0～10.0cpの範囲にある請求項5記載の顔料入りインク。

【請求項29】 Bセグメントに対する中和剤が有機塩基、アルカノールアミン、アルカリ金属ヒドロキシドおよびそれらの混合物からなる群より選ばれる請求項5記載の顔料入りインク。

【請求項30】 Aセグメントモノマーがn-ブチルメタクリレートであり、Bセグメントがメチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである請求項5または14記載の顔料入りインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】本発明はインクジェットプリンター用水性顔料入りインク(pigmented inks)に関し、さらに詳しくは顔料分散剤がアクリル系ブロックポリマーである水性顔料入りインクに関する。

【0002】

【発明の背景】インクジェット印刷はコンピュータによって発生したような電子信号に応ずる情報の記録のための非衝撃方法である。このプリンターでは電子信号はインク小滴を作り出し、これは紙のような基体に付着させられる。インクジェットプリンターは迅速な印刷速度、比較的静かな動作、図式能力および低価格により広く商業的に受け入れられてきた。

【0003】インクジェットプリンターによって作られる印刷画像はたいいていの印刷工程におけるように離散ドットから構成されている。従来の染料をベースとしたインクは多くの用途に対して満足すべきものであるとはいえず、色素が紙の繊維中を吸い上げ作用で昇るのでそぎ端を生じて高品質の画像を記録するのに適していない。従って特殊紙を使用しない限り画像のドットは高分解画像を生じるに必要な鮮明な境界を有していない。また、色素の水溶性によって印刷操作後、色素がにじみ出す傾向がある。

【0004】染料をベースとするインクの限界は高品質の多色画像を記録することが所望される時に特に明白となる。色素の選択は容易に利用可能な色素の多くが耐変色性(すなわち、色素が紫外線の照射で薄れていく傾向がある)を欠くかまたは所望の彩度を生ずるに十分な溶

解度を有していないので制限される。その上、印刷した画像のドットが吸い上げられるかまたはにじむという傾向は、高画質の印刷が各印刷色の小さくて、鮮明な輪郭を示す点の形成に依存するものであるために頭を悩ます問題である。染料をベースとするインクに関連した問題のいくつかは、コーテッド紙のような特殊な基体を使用することによってある程度克服したりまたは軽減できることではあるが、なおインクジェット印刷用の改良されたインクが求められるところである。

【0005】水性顔料分散体は当該技術分野でよく知られており、塗膜、例えば塗料を種々の基体に適用するのに商業的に使用されてきた。顔料分散体は一般に非イオンのまたはイオンの技法のいずれかによって安定化される。非イオンの技法を使用する時には、この顔料粒子は水溶性で親水性部分を有し、それが水中に伸展し、エントロピー的または立体的安定性を付与するポリマーによって安定化される。この目的に有用な代表的ポリマーにはポリビニルアルコール、セルロース系誘導体、エチレンオキシド変性フェノールおよびエチレンオキシド／プロピレンオキシドポリマーが挙げられる。非イオンの技法はpH変化またはイオン性汚染に対して敏感ではないが、最終製品が水に敏感であるという多くの応用における主な不利益を有している。従って、インクの用途または同種のものに使用されると顔料は水分にさらされたときにきたなくなるであろう。

【0006】イオンの技法では、顔料粒子はイオンを含有するモノマーのポリマー、例えば中和したアクリル酸、マレイン酸またはビニルスルホン酸のポリマーによって安定化される。ポリマーは、電荷二重層メカニズムを通して安定性を付与しており、それによってイオンの反発が粒子の凝集を阻止する。中和する成分は適用後蒸発する傾向にあるので、ポリマーは次いで水溶性を低下し最終製品は水に感受性がなくなる。

【0007】キャノン社への米国特許第4,597,794号は顔料がイオンの親水性セグメントおよび顔料表面に付着する芳香族疎水性セグメントを有するポリマー中に含まれるインクジェットプリンター用水性インク分散体を提案している。そこで提案されたランダムポリマー分散媒は分散顔料に対して改良された安定性を与えるものであるが、商業用インクジェットプリンターの並みはずれたニーズに合致すべく更なる改良が望まれている。

【0008】

【発明の要約】本発明は、インクジェットプリンターの並みはずれた要求に合致すべく特に適合した顔料入りの水性インクを提供するものであり、このインクは水性のキャリア媒体 (aqueous carrier medium) およびABまたはBABブロックコポリマーによって安定化された顔料粒子からなることを特徴とするものである。ここでこのブロックコポリマーにおいて：

(a) Aセグメントは式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})(\text{Y})$ を有するア

クリル系モノマーの疎水性ホモポリマーまたはコポリマー〔式中Xは水素または $\text{CH}_3$ であり、そしてYは $\text{C}(\text{O})\text{OR}_1$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2\text{R}_3$ または $\text{CN}$ であり、ここで $\text{R}_1$ は炭素原子1～20個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、そして $\text{R}_2$ および $\text{R}_3$ は水素または炭素原子の1～9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基である〕であり、このAセグメントは少なくともほぼ300の平均分子量を有しそして水に不溶であり；そして

(b) Bセグメントは親水性ポリマーまたはその塩であって：

(1) 式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})(\text{Y}^1)$ を有するアクリル系モノマー〔式中、Xは水素または $\text{CH}_3$ であり、そして $\text{Y}^1$ は $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2\text{R}_3$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_4\text{NR}_2\text{R}_3$ または $\text{C}(\text{O})\text{OR}_5$ であり、ここで $\text{R}_2$ および $\text{R}_3$ は水素または炭素原子の1～9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、 $\text{R}_4$ は炭素原子の1～5個を有するアルキルジラジカルであり、そして $\text{R}_5$ は炭素原子の1～20個を有するアルキルジラジカルであって、場合により1個またはそれ以上のヒドロキシルまたはエーテル基を含むものである〕からのものであるか；または

(2) (1)のアクリル系モノマーと式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})(\text{Y})$ を有するアクリル系モノマー〔式中、XおよびYは上述のAセグメントで定義した置換基である〕とのコポリマーであり；このBセグメントは少なくともほぼ300の平均分子量を有し、水に可溶であるものとする。

【0009】好ましいAセグメントは、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレートまたは2-エチルヘキシルメタクリレートのポリマーとコポリマーである。メタクリル酸またはジアルキルアミノエチルメタクリレート（ここでアルキルはメチルからブチルである）のポリマーまたはコポリマーはBセグメントとして好ましい。Bブロックは全ポリマーの10～90重量%、好ましくは25～65重量%からなるであろう。顔料入りインクは一般にほぼ0.1～10重量%の顔料を含有しているが選択された顔料、ブロックポリマーおよびインクジェットプリンター次第でより多い量の、例えば30重量%を含有することができる。

【0010】このインクは非常に安定であり、低い粘度を有し、優れた印刷性、長いクラッシング（外皮形成）時間を有し、そして乾燥後の優れた耐にじみ性を提供する。これらは種々のインクジェットプリンターで使用され、特に熱インクジェットプリンターでの使用に適合している。

【0011】

【発明の詳述】本発明は、一般にインクジェットプリンターおよび特に熱インクジェットプリンターにおける使用に特に適した組み合わせの特性を有するインクを提供する。このインクは貯蔵中および印刷機中の両方において

長期にわたって安定である、ポリマーによって安定化された顔料粒子の水性分散体である。このインクは特殊なインクジェットプリンターの要求条件に適合しており、均衡のとれた光安定性、耐にじみ性、粘度、表面張力、高光学密度およびクラスト抵抗性 (crust resistance) を提供する。得られた印刷画像は高度の品質であり、個々のドットはするどい端部を有してまろく、ほとんど表面にじみ、けば立ち、滲み出し (strike through) がないのである。

【0012】〔アクリル系ブロックポリマー〕このポリマーは、ABまたはBABブロックコポリマーであって、ここでAブロックは疎水性で顔料を結びつけるのに役立ち、Bブロックは親水性で水性媒体に顔料を分散するのに役立つものである。特定の用途のためのポリマーの選択は選ばれた顔料と水性媒体の如何によって決められる。一般にポリマーはABまたはBABブロックコポリマーであり、ここで

(a) Aセグメントは式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})(\text{Y})$ を有するアクリル系モノマーの疎水性ホモポリマーまたはコポリマー〔式中、Xは水素または $\text{CH}_3$ であり、そしてYは $\text{C}(\text{O})\text{OR}_1$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2\text{R}_3$ または $\text{CN}$ であり、ここで $\text{R}_1$ は炭素原子の1～20個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、そして $\text{R}_2$ および $\text{R}_3$ は水素または炭素原子の1～9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基である〕であり、このAセグメントは少なくともほぼ300の平均分子量を有しそして水に不溶であり；そして

(b) Bセグメントは親水性ポリマーまたはその塩であって；

(1) 式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})(\text{Y}^1)$ を有するアクリル系モノマー〔式中、Xは水素または $\text{CH}_3$ であり、そして $\text{Y}^1$ は $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2\text{R}_3$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_4\text{NR}_2\text{R}_3$ または $\text{C}(\text{O})\text{OR}_5$ であり、ここで $\text{R}_2$ および $\text{R}_3$ は水素または炭素原子の1～9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、 $\text{R}_4$ は炭素原子の1～5個を有するアルキルジラジカルであり、そして $\text{R}_5$ は炭素原子の1～20個を有するアルキルジラジカルであって、場合により1個またはそれ以上のヒドロキシルまたはエーテル基を含むものである〕からのものであるか；または

(2) (1)のアクリル系モノマーと式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})(\text{Y})$ を有するアクリル系モノマー〔式中、XおよびYは上述のAセグメントで定義した置換基である〕とのコポリマーであり；このBセグメントは少なくともほぼ300の平均分子量を有し、水に可溶であるものとする。その単数または複数のBブロックは一般に重量で全ブロックポリマーの10～90重量%、好ましくは25～65重量%を構成している。

【0013】このAブロックは上記した式を有する少なくとも1つのアクリル系モノマーから製造されたポリマ

ーまたはコポリマーである。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ および $\text{R}_3$ 基は場合によりヒドロキシ、エーテル、 $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 基および同様の置換基を含有してもよい。選択することのできる代表的なモノマーには、次のモノマーがあるがこれらに限定されるものではない：メチルメタクリレート

(MMA)、エチルメタクリレート (EMA)、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート (BMA またはNBMA)、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート (EHMA)、オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート (LMA)、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、メタクリロニトリル、2-トリメチルシロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート (GMA)、p-トリルメタクリレート、ソルビルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリロニトリル、2-トリメチルシロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、p-トリルアクリレートおよびソルビルアクリレートなどである。好ましいAブロックはメチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートから製造されたホモポリマーおよびコポリマーまたはメチルメタクリレートとブチルメタクリレートとのコポリマーである。

【0014】またこのAブロックは親水性モノマー、例えば $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})(\text{Y}^1)$ のようなモノマーを包含してもよい。〔ここで式中、Xは水素または $\text{CH}_3$ であり、 $\text{Y}^1$ は $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2\text{R}_3$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_4\text{NR}_2\text{R}_3$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_5$ またはそれらの塩であり、ここで $\text{R}_2$ および $\text{R}_3$ は水素または $\text{C}_1\sim\text{C}_9$ のアルキル、アリールまたはアルキルアリールであり、 $\text{R}_4$ は $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ のアルキルジラジカルであり、 $\text{R}_5$ は $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ のアルキルジラジカルでありこれは溶解度にいくらかの変化を付与するようにヒドロキシルまたはエーテル基を含有することができる〕。しかしながら、Aブロックを完全に水溶性にするのに十分な親水性モノマーまたはその塩はAブロック中に存在してはならない。

【0015】このBブロックは上記の式を有する少なくとも1個のアクリル系モノマーから製造したポリマーである。代表的モノマーとしてはメタクリル酸 (MAA)、アクリル酸、ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA)、ジエチルアミノエチルメタクリレート、第3-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチル

アクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリルアミド、アクリルアミドおよびジメチルアクリルアミド等が挙げられる。メタクリル酸またはジメチルアミノエチルメタアクリレートのホモポリマーまたはコポリマーが好ましい。

【0016】酸を含有するポリマーは直接製造されるかまたは重合後除去されるブロック基を有するブロックされたモノマーから製造される。ブロック基の除去後に、アクリル酸またはメタクリル酸を生ずるブロックされたモノマーの例としては、トリメチルシリルメタクリレート (TMS-MAA)、トリメチルシリルアクリレート、1-ブトキシエチルメタクリレート、1-エトキシエチルメタクリレート、1-ブトキシエチルアクリレート、1-エトキシエチルアクリレート、2-テトラヒドロピラニルアクリレートおよび2-テトラヒドロピラニルメタクリレートが挙げられる。

【0017】このBブロックは他のモノマー、例えばAブロックに使用されたようなモノマーと、酸またはアミノ基を含有するモノマーとのコポリマーであることができる。酸またはアミノモノマーはBブロック組成の10

使用することができる。一般にBブロック (S) は重量で全ブロックポリマーの10~90重量%、好ましくは25~65重量%を構成する。

【0018】本発明を実施するのに選択されるブロックポリマーは、数平均分子量20,000以下、好ましくは15,000以下、そして典型的には1,000~3,000の範囲の分子量を有している。好ましいブロックコポリマーは各AおよびBブロックに対して数平均分子量500~1,500の範囲の分子量を有している。

【0019】選択されうる代表的ABおよびBABブロックポリマーは次のものを含み、ここで挙げられた数値は各モノマーの重合の程度を示す。2本斜線はブロック間の分離を示し、1本斜線はランダムコポリマーを示している。例えば、MMA//MMA/MAA 10//5/7.5は10モノマー単位の長さの分子量1000であるMMAのAブロックと、MMAの5モノマー単位とMAAの7.5モノマー単位を有するMMAとMAAとのコポリマーであるその分子量が1145のBブロックとを有するABブロックポリマーである。

【0020】

ABブロックポリマー	分子量
EHMA//EHMA/MAA	
3//3/5	1618
5//2.5/2.5	1700
5//5/10	2840
20//10/10	6800
15//11/22	7040
EHMA//LMA/MAA	
10//10/12	5552
EHMA//MMA/EHMA/MAA	
15//5/5/12	4502
EHMA//MMA/MAA	
5//5/10	2350
5//10/10	2850
EHMA//MAA	
15//5	3400

【0021】

BMA//BMA/MAA	
5//2.5/2.5	1280
10//5/10	3000
20//10/20	6000
15//7.5/3	3450
5//5/10	2300
5//10/5	2560
BMA//MMA/MAA	
15//15/5	4060
15//7.5/3	3140
10//5/10	2780

【0022】

MMA//MMA/MAA	
10//5/10	2360
10//5/5	1930
10//5/7.5	2150
20//5/7.5	3150
15//7.5/3	2770
MMA//EHMA/MAA	
5//5/10	2350
10//5/10	2850

【0023】

10

BMA/MMA/BMA/MAA	
5/5/5/10	2780
BMA//HEMA/MAA	
15//7.5/3	3360
7.5//7.5/3	2300
15//7.5/7.5	3750
BMA//BMA/DMAEMA	
10//5/10	3700
BMA//BMA/DMAEMA/MAA	
10//5/5/5	2635

【0024】

BABブロックポリマー	分子量
BMA/MAA//BMA/BMA/MAA	
5/10//10//5/10	4560
MMA/MAA//MMA/MMA/MAA	
5/7.5//10//5/7.5	3290

【0025】好ましいブロックポリマーは、メチルメタクリレート//メチルメタクリレート/メタクリル酸 (10//5/7.5)、2-エチルヘキシルメタクリレート/2-エチルヘキシルメタクリレート/メタクリル酸 (5//5/10)、n-ブチルメタクリレート//n-ブチルメタクリレート/メタクリル酸 (10//5/10)、エチルヘキシルメタクリレート//メチルメタクリレート/メタクリル酸 (5//10/10)、n-ブチルメタクリレート//2-ヒドロキシエチルメタクリレート/メタクリル酸 (5//10/10)、n-ブチルメタクリレート//2-ヒドロキシエチルメタクリレート/メタクリル酸 (15//7.5/3)、メチルメタクリレート/エチルヘキシルメタクリレート/メタクリル酸 (5//5/10) およびブチルメタクリレート//ブチルメタクリレート/ジメチルアミノエチルメタクリレート (10//5/10) ポリマーである。

【0026】Bブロックを水性媒体中に可溶化するためにBブロック中に含有された酸またはアミノ基のいずれかを塩にすることが必要である。酸モノマーの塩は有機塩基、例えばモノ、ジ、トリメチルアミン、モルホリン、n-メチルモルホリン；アルコールアミン、例えばジメチルエタノールアミン (DMEA)、メチルジエタノールアミン、モノ、ジおよびトリエタノールアミン；ピリジン；水酸化アンモニウム；テトラアルキルアン

モニウム塩、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド；アルカリ金属、例えばリチウム、ナトリウムおよびカリウム等から選ばれる対応成分で調製することができる。好ましい中和剤には、ジメチルエタノールアミン並びに水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム、特に感熱ジェットプリンターで使用されるインクとして好ましいとされた水酸化カリウムが挙げられる。アミノモノマーの塩は、有機酸、例えば酢酸、ギ酸、蔞酸、ジメチロールプロピオン酸、ハロゲン、例えば塩化物、弗化物および臭化物、並びに無機酸、例えば硫酸、硝酸等から選ばれる対応成分で調製することができる。また、アミノ基をテトラアルキルアンモニウム塩に転換することも可能である。酢酸およびギ酸は好ましい中和剤である。酸基およびアミノ基両方を含有するポリマーである両性ポリマーはそのまま使用しうるかまたは酸または塩基の添加のいずれかで中和することもできる。

【0027】ABおよびBABポリマーは段階的重合法、例えばウエブスターの米国特許第4,508,880号に記載されているような陰イオンまたはグループ移動重合法によって有利に製造することができ、そしてこの特許の開示を参照によって本明細書に組込むものとする。このように製造されたポリマーは正確に制御された分子量、ブロックサイズおよび大変狭い分子量分布を有

している。このポリマーは典型的に2以下の分散度、一般に1.0～1.4の範囲内の分散度を有している。分散度はポリマーの重量平均分子量をその数平均分子量で割ったものである。数平均分子量はゲル透過クロマトグラフィー(GPC)で測定することができる。また、ABまたはBABブロックポリマーはフリーラジカル重合により生成させることができ、そこで開始単位は2つのはっきり異なった温度で重合を開始する2つの異なった部分から構成されている。しかしながら、この方法はブロックコポリマーにホモポリマーと結合生成物との混入を引き起こすかもしれない。

【0028】また、ABブロックポリマーは慣用の陰イオン重合技術を用いて製造することができ、ここではコポリマーの第1ブロックが形成され、第1ブロックが完成すると第2のモノマーの流れが開始されて次のポリマーのブロックを生成する。副反応を最小にし、所望の分子量のブロックを生成するように低い反応温度(例えば、0～70℃)がこの場合維持される。

【0029】これらの技術の多く、特にグループ移動重合方法では、開始剤は非官能性のものであっても、酸グループ(そのままかまたはブロックされた形で使用された)を含有していてもまたはアミノグループを含有していても良い。まず初めに疎水性のAブロックまたは親水性のBブロックのいずれかが生成される。また、BABブロックポリマーはまずBブロックの1つを重合させ、次いで疎水性のAブロックを重合させ、次いで第2のBブロックを重合させる陰イオン重合またはグループ

移動重合技術によっても製造することができる。

【0030】〔顔料〕広くさまざまな有機系および無機系の顔料が、単独または組合せでインクを作るのに選択される。ここで使用される“顔料”という用語は不溶性の着色剤を意味する。顔料粒子はインクジェットプリンター装置特に通常10～50ミクロンの範囲にある直径を有する射出ノズルにおいてインクの自由流動を許容するのに十分に小さいものである。また、粒子のサイズは顔料の分散安定性に影響を有しており、これはインクの寿命の全体を通して重要である。微小粒子のブラウン運動は凝集から粒子を防ぐのを助けるであろう。また、最大の色の濃さと光沢のために小さい粒子を使用するのが望ましい。有用な粒子サイズの範囲は約0.005ミクロン～15ミクロンである。好ましくは、粒子サイズは0.005～5ミクロンの範囲に、最も好ましくは0.005～1ミクロンの範囲にあるべきである。

【0031】選択された顔料は乾いたかまたは湿った形態で使用してよい。例えば、顔料は通常水性媒体中で製造され、生成した顔料は水で湿ったプレスケーキとして得られる。プレスケーキの形態では、乾燥形態における程度まで凝集しない。従って、水で湿ったプレスケーキの形態の顔料では乾燥顔料のようなインクを調製する工程で解凝集の操作などを必要としない。有利に選択する代表的で商業的な乾燥顔料は次に示す通りである。

【0032】

【表1】



顔 料 商 品 名	製造業者	カラーインデックス 顔料
パーマネントイエロー DHG	ヘキスト	イエロー12
パーマネントイエロー GR	ヘキスト	イエロー13
パーマネントイエロー G	ヘキスト	イエロー14
パーマネントイエロー NCG-71	ヘキスト	イエロー16
パーマネントイエロー GG	ヘキスト	イエロー17
ハンザイエロー RA	ヘキスト	イエロー73
ハンザブリリアントイエロー 5GX-02	ヘキスト	イエロー74
ドラマール <sup>R</sup> イエロー YT-858-D	ヘキスト	イエロー74
ハンザイエロー X	ヘキスト	イエロー75
ノボパーム <sup>R</sup> イエロー HR	ヘキスト	イエロー83
クロモフタール <sup>R</sup> イエロー 3G	チバーガイギー	イエロー93
クロモフタール <sup>R</sup> イエロー GR	チバーガイギー	イエロー95
ノボパーム <sup>R</sup> イエロー FGL	ヘキスト	イエロー97
ハンザブリリアントイエロー 10GX	ヘキスト	イエロー98
パーマネントイエロー G3R-01	ヘキスト	イエロー114
クロモフタール <sup>R</sup> イエロー 8G	チバーガイギー	イエロー128
イルガジン <sup>R</sup> イエロー 5GT	チバーガイギー	イエロー129
ホスタパーム <sup>R</sup> イエロー H4G	ヘキスト	イエロー151
ホスタパーム <sup>R</sup> イエロー H3G	ヘキスト	イエロー154
L74 1357 イエロー	サンケミカル	
L75 1331 イエロー	サンケミカル	

顔 料 商 品 名	製造業者	カラーインデックス 顔料
L75 2377 イエロー	サンケミカル	
ホスタパーム <sup>R</sup> オレンジ GR	ヘキスト	オレンジ43
パリオゲン <sup>R</sup> オレンジ	BASF	オレンジ51
イルガリット <sup>R</sup> ルービン 4BL	チバーガイギー	レッド57:1
クインド <sup>R</sup> マジェンタ	モベイ	レッド122
インドファースト <sup>R</sup> ブリリアント スカーレット	モベイ	レッド123
ホスタパーム <sup>R</sup> スカーレット G0	ヘキスト	レッド168
パーマネントルービン F6B	ヘキスト	レッド184
モナストラール <sup>R</sup> マジェンタ	チバーガイギー	レッド202
モナストラール <sup>R</sup> スカーレット	チバーガイギー	レッド207
ヘリオゲン <sup>R</sup> ブルー L 6901F	BASF	ブルー15:2
ヘリオゲン <sup>R</sup> ブルー NBD 7010	BASF	
ヘリオゲン <sup>R</sup> ブルー K 7090	BASF	ブルー15:3
ヘリオゲン <sup>R</sup> ブルー L 7101F	BASF	ブルー15:4
パリオゲン <sup>R</sup> ブルー L 6470	BASF	ブルー60
ホイコフタール <sup>R</sup> ブルー G, XBT-583D	ホイバツハ	ブルー15:3
ヘリオゲン <sup>R</sup> グリーン K 8683	BASF	グリーン7
ヘリオゲン <sup>R</sup> グリーン L 9140	BASF	グリーン36
モナストラール <sup>R</sup> バイオレット R	チバーガイギー	バイオレット19
モナストラール <sup>R</sup> レッド B	チバーガイギー	バイオレット19

【0034】

【表3】

顔 料 商 品 名	製造業者	カラーインデックス 顔料
クインド <sup>R</sup> レッド R6700	モベイ	
クインド <sup>R</sup> レッド R6713	モベイ	
インドファースト <sup>R</sup> バイオレット	モベイ	バイオレット23
モナストラール <sup>R</sup> バイオレット マローン B	チバーガイギー	バイオレット42
レエイベン <sup>R</sup> 1170	コル. ケミカル	ブラック7
スペシャルブラック 4A	デグサ	ブラック7
スターリング <sup>R</sup> NS ブラック	カボット	ブラック7
スターリング <sup>R</sup> NSX 76	カボット	ブラック7
チプユア <sup>R</sup> R-101	デュボン	***
モグル L	カボット	ブラック7
BK 8200	パウルウーリッヒ	ブラック7

\*\*\* 注： チプユア<sup>R</sup> に対するカラーインデックス顔料表示なし

【0035】水で湿ったプレスケーキの形態で使用する  
ことができる代表的な商業的な顔料には、ホーコフター  
ル<sup>R</sup>ブルーBF-585-P、トルイジンレッドY  
(C. I. ピグメントレッド3)、クインド<sup>R</sup>マジェンタ  
(ピグメントレッド122)、マジェンタRV-683  
1プレスケーキ(モベイケミカル社、ハーモンデビジョ  
ン、ハレドン、NJ)、サンファースト<sup>R</sup>マジェンタ1  
22(サンケミカル社、シンシナチ、OH)、インド<sup>R</sup>  
ブリリアントスカーレット(ピグメントレッド123、  
C. I. No. 71145)、トルイジンレッドB(C.  
I. ピグメントレッド3)、ウオッチャング<sup>R</sup> レッドB  
(C. I. ピグメントレッド48)、パーマネントルービ  
ンF6B13-1731(ピグメントレッド184)、  
ハンザ<sup>R</sup> イエロー(ピグメントイエロー98)、ダラマ  
ール<sup>R</sup> イエローYT-839-P(ピグメントイエロー  
74、C. I. No. 11741)、サンブライト<sup>R</sup> イエ  
ロー17(サンケミカルコープ社、シンシナチ、O  
H)、トルイジンイエローG(C. I. ピグメントイエロ  
ー1)、ピグメントスカーレット(C. I. ピグメントレ  
ッド60)、オーリックブラウン(C. I. ピグメントブ  
ラウン6)等がある。黒色顔料、例えばカーボンブラッ  
クは一般に水性プレスケーキの形では入手できない。

【0036】また、金属または金属酸化物の細かい粒子

は本発明を実施するのに使用することができる。例え  
ば、金属および金属酸化物は磁気インクジェット of 製造  
30 に適している。また、微細な粒子サイズの酸化物、例え  
ばシリカ、アルミナ、チタニア等が選択される。さら  
に、微細な金属粒子、例えば銅、鉄、鋼、アルミニウム  
および合金を適切な用途のために選択することができ  
る。

【0037】【水性キャリヤ媒体】水性キャリヤ媒体は  
水または水と少なくとも1個の水溶性有機溶剤との混合  
物である。適当な混合物の選択は特定の作用、例えば所  
望の表面張力および粘度、選択された顔料、顔料入りイ  
ンクジェットインクの乾燥時間およびインクが印刷され  
40 る紙のタイプの要求条件に依存する。選ばれる水溶性有  
機溶媒の代表例としては、(1)アルコール、例えばメチ  
ルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコ  
ール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコ  
ール、第二ブチルアルコール、第三ブチルアルコ  
ール、イソブチルアルコール、フルフリルアルコールお  
よびテトラヒドロフルフリルアルコール、(2)ケトンま  
たはケトアルコール、例えばアセトン、メチルエチルケ  
トンおよびジアセトンアルコール、(3)エーテル、例え  
ばテトラヒドロフランおよびジオキサン、(4)エステ  
50 ル、例えばエチルアセテート、エチルラクテート、エチ

レンカーボネートおよびプロピレンカーボネート、(5) 多価アルコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオールおよびチオジグリコール、(6)アルキレングリコールから誘導された低級アルキルモノまたはジエーテル、例えばエチレングリコールモノ-メチル（または-エチル）エーテル、ジエチレングリコールモノ-メチル（または-エチル）エーテル、プロピレングリコールモノ-メチル（または-エチル）エーテル、トリエチレングリコールモノ-メチル（または-エチル）エーテルおよびジエチレングリコールジ-メチル（または-エチル）エーテル、(7)窒素を含有する環式化合物、例えばピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンおよび1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンおよび(8)硫黄含有化合物、例えばジメチルスルホキシドおよびテトラメチルスルホンが挙げられる。

【0038】水と多価アルコール、例えばジエチレングリコールとの混合物が水性キャリア媒体として好ましい。水とジエチレングリコールの混合物の場合には、水

性キャリア媒体として通常約30%水/70%ジエチレングリコール～約95%水/5%ジエチレングリコールを含有している。好ましい比はほぼ60%水/40%ジエチレングリコールから約95%水/5%ジエチレングリコールである。パーセントは水性キャリア媒体の全重量に基づいたものである。

【0039】〔界面活性剤〕界面活性剤は本発明のインクジェット顔料インクに加えられ、その乾燥特性を改良することができる。有用な界面活性剤は、マニュファクチュアリングコンフェクショナーパブリッシング社(グレンロック NJ.)によって刊行されたMcCutcheon著Emulsifiers and Detergentsから選ぶことができる。界面活性剤の選択は印刷される紙の種類によるところが大きい。当該技術分野の当業者が印刷に使用される特定紙に適した界面活性剤を選択しうることは予想されるところである。

【0040】例えば、次の界面活性剤がミード社(デントン、オハイオ)によって製造されたスタイル1057と表示されたギルバートボンド紙(25%綿)の印刷に有用であることがわかった。

【0041】

【表4】

供給業者および商品名	説 明
<b>エアプロダクツ社</b>	
サーフィノール <sup>R</sup> 465H	エトキシ化テトラメチルデシンジオール
サーフィノール <sup>R</sup> CT-136	アセチレニックジオール、陰イオン界面活性剤ブレンド
サーフィノール <sup>R</sup> GA	アセチレニックジオールブレンド
サーフィノール <sup>R</sup> TG	エチレングリコール中のアセチレニックジオールブレンド
<b>シアナミド社</b>	
エーロゾル <sup>R</sup> OT	スルホコハク酸ナトリウムのジオクチルエステル
エーロゾル <sup>R</sup> MA-80	スルホコハク酸ナトリウムのジヘキシルエステル
エーロゾル <sup>R</sup> MA-80／ エーロゾル OT 2／1	
<b>デュボン社</b>	
デュボノール <sup>R</sup> RA	強化ナトリウムエーテル—アルコールスルファート
メルポール <sup>R</sup> A	エチレンオキシド、エステルコンデンセート
メルポール <sup>R</sup> LF-H	ポリエーテル
メルポール <sup>R</sup> SE	アルコールエトキシレート
メルポール <sup>R</sup> SH	エチレンオキシドコンデンセート
ゼレック <sup>R</sup> NK	アルコールホスファート組成物

供給業者および商品名	説 明
フィシャーサイエンティフィック社	
ポリエチレングリコール 3350	
ポリエチレングリコール 400	
ポリエチレングリコール 600	
ICI社	
レネックス 30	ポリオキシエチレンC(12)トリデシル エーテル
シンスラポール <sup>R</sup> KB	ポリオキシエチレンアルキルアルコー ル
ローム&ハース社	
トリトン <sup>R</sup> CF10	アルキルアリールポリエーテル
トリトン <sup>R</sup> CF21	アルキルアリールポリエーテル
トリトン <sup>R</sup> N-111	ノニルフェノキシポリエトキシエタノ ール
トリトン <sup>R</sup> X-100	オクチルフェノキシポリエトキシエタ ノール
トリトン <sup>R</sup> X-102	オクチルフェノキシポリエトキシエタ ノール
トリトン <sup>R</sup> X-114	オクチルフェノキシポリエトキシエタ ノール
ユニオンカーバイド社	
シルウェット <sup>R</sup> L-7600	ポリアルキレンオキシド変性ポリジメ チルシロキサン
シルウェット <sup>R</sup> L-7607	ポリアルキレンオキシド変性ポリジメ チルシロキサン
シルウェット <sup>R</sup> L-77	ポリアルキレンオキシド変性ポリジメ チルシロキサン
ユーコン <sup>R</sup> WL1281	ポリアルキレングリコール

【0043】

【表6】

供給業者および商品名	説 明
W. R. グレース社	
ハンプシャー部門、 ハンプシル <sup>R</sup> リダ	ラウリオイルイミノジ酢酸

【0044】インクジェットプリンターの印刷速度は現在ではインクが紙材に浸透する比較的に遅い速度によつ

て限定されている。インクジェット用インクへの界面活性剤の添加は潜在的な毒性の添加物や不安定化する添加物を導入することなしに種々の紙を急速に湿潤させることを可能にする。乾燥時間は界面活性剤を含有しないインクでは約70秒必要としたのが界面活性剤含有インクではわずかに5秒に短縮される。さらに、界面活性剤の添加はインクの安定性、インクカートリッジの構成材料を損なうかまたは毒性あるいは可燃性を導入する恐れのある比較的に多量の溶剤（インクに含まれる界面活性剤2%に対して15%）を加える必要性もなく高速印刷に適したインクを製造することができる。界面活性剤はインクの乾燥スピードを増加するので、紙上の印刷画像のにじみも防げる。

【0045】インク組成物として選ばれた界面活性剤は、他の成分、特にポリマーと相溶性であることが必要であり、界面活性剤はそれと同じ種類の、すなわち陰イオン性または陽イオン性であるべきである。非イオン性界面活性剤はいずれのタイプのポリマーをも使用することができる。全インク組成物の約0.1%～約10%の界面活性剤濃度が有効であり、約0.5%～約3%の濃度が好ましい。

【0046】好ましい界面活性剤は、非イオン性であるトリトン<sup>R</sup> X-100以外は陰イオン性湿潤剤であるシルウェット<sup>R</sup> L-77、シンスラポール<sup>R</sup> KB、トリトン<sup>R</sup> X-100、エーロゾル<sup>R</sup> MAおよびエーロゾル<sup>R</sup> OTまたはその混合物である。組成物中に使用されるポリマーと共に例示された陰イオン性、陰イオン性または非イオン性界面活性剤が組成物中で用いられる。然しながら陽イオン性界面活性剤は陽イオン性または非イオン性ポリマーを含有するインク組成物と一緒に使用することができる。また両性の界面活性剤も有用であることが見出されている。

【0047】〔インク製造〕インクは、選択された顔料とアクリル系ブロックコポリマーを水、水溶性溶媒または水性キャリア媒体中でプレミックスし、ついで顔料を解膠（デフロキュレート）して製造される。場合により分散剤を存在させることができる。陰イオン性／非イオン性界面活性剤、例えばダニエルのディスパースーエイドW-22とW-28および／または重合系顔料分散剤、例えばロームアンドハース社により製造されたタモールSNおよびサートマー社により製造されたSMA1000樹脂がこの目的のために使用することができる。解膠（すなわち、分散）工程は水平型ミニミル、ボールミル、アトリッター中で、または少なくとも1000psiの液体圧で混合物を液体ジェット相互作用チェンバー内の多数のノズルを通過させ水性キャリア媒体中に顔料粒子の均一な分散液を生成させて実施できる。

【0048】一般に顔料入りインクのジェットインクは濃縮した形態で製造し、続いて適当な濃度に希釈しインクジェット印刷システムに使用するのが望ましい。この

方法は設備からの顔料入りインクのより大量の製造を可能にする。もし顔料分散液が溶媒中で調製されるならば、水でまたは、場合により他の溶媒で適切な濃度に希釈する。もし水中で調製されるならば、追加する水または水溶性溶媒で希釈して所望の濃度の顔料分散液をつくる。希釈することによって特定な用途のための所望の粘度、着色、色調、飽和密度および印刷被覆面積に合わせうる。

【0049】有機顔料の場合に、インクは多くの熱インクジェット印刷用途として全インク組成物の重量でほぼ30重量%までの顔料を含有しうるが、一般にほぼ0.1～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。もし無機の顔料が選択されるならば、インクは有機顔料を使用する対応したインクよりもより多い重量%の顔料を含有する傾向にあり、ある場合にはほぼ75重量%のような多量でありうるが、これは一般に無機顔料が有機顔料より大きい比重を有するからである。アクリル系ブロックポリマーは全インク組成物の重量でほぼ0.1～20重量%の範囲で、好ましくはほぼ0.1～5重量%の範囲で存在する。もしポリマーの量が多くなるとインクの色濃度は許容できない程低くなり、所望のインク粘度を維持するのが困難となるであろう。もしアクリル系ブロックコポリマー量が不十分に存在しているとすると、顔料粒子の分散液安定性が悪くなるように作用する。水性キャリア媒体の量は、有機顔料が選ばれる時インクの全重量に基づいてほぼ70～99.8重量%、好ましくはほぼ90～99.8重量%の範囲であり、無機顔料が選ばれる時ほぼ25～99.8重量%、好ましくはほぼ70～99.8重量%の範囲内にある。

他の添加剤、例えば殺生物剤、保湿剤、キレート化剤および粘度調節剤を慣用的な目的のためにインクに加えてもよい。添加剤の選択または添加剤の組み合わせは選択した添加剤の界面の挙動に支配される。場合によっては、他のアクリル系および非アクリル系ポリマーを加えて特性、例えば耐水性および耐にじみ性を改良することができる。これらは溶媒をベースとする乳濁液または水溶性ポリマーでありうる。

【0050】ジェット速度、小滴の分離長さ、小滴のサイズおよび流れの安定性は大いにインクの表面張力および粘度によって影響される。インクジェット印刷システムを用いる用途に適した顔料入りインクジェットインクは、約20dyne/cm～約70dyne/cm、さらに好ましくは30dyne/cm～約70dyne/cmの範囲にある表面張力を有すべきである。受け入れられうる粘度は20cpよりは大きくなく、そして好ましくは約10～約100cPの範囲のものである。インクは広範囲の射出条件、すなわち駆動電圧および熱インクジェット印刷装置についてのパルス幅、ドロップーオンーデマンド型の装置かまたは連続型の装置のいずれかのための圧電要素の駆動振動数およびノズルの形状およびサイズに適合する物理的特

性を有する。このインクは長期間の優秀な貯蔵安定性を有し、そしてインクジェット装置をつまらせない。画像記録材料、例えば紙、織物、フィルムなどへのインクの固定化は速やかで確実に行われ、その縁部分での印刷ドットはなめらかでインクの拡がりもわずかである。印刷したインク画像は鮮明な色調、高密度、優れた耐水性、耐光性を有している。さらにインクはそれが接触しているインクジェット印刷装置の部品を腐食せず、本質的に無臭であり、無毒性で不燃性である。

【0051】本発明を実施例によりさらに説明するが、この実施例に限定されるものではない。

【0052】

【実施例】ブロックポリマーを次の手順を用いて製造した。

〔製法1〕EHMA//EHMA/MAA 5//5/10、酸開始剤、酸ブロック第1ポリマーを次の手順を用いて製造した。

【0053】3リットルフラスコにメカニカル攪拌機、温度計、窒素導入口、乾燥管付出口および添加漏斗を備えつけた。800gのテトラヒドロフラン（THF）および1.0gのp-キシレンをフラスコに仕込んだ。ついで、アセトニトリル中の触媒のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート1.0モル溶液700mlを加えた。開始剤の1,1-ビス（トリメチルシロキシ）-2-メチルプロペン73.0g（0.315モル）を注入した。フィードI〔アセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート1.0モル溶液7

00ml〕をスタートさせ、150分にわたって加えた。フィードII〔2-エチルヘキシルメタクリレート312.4g（1.58モル）とトリメチルシリルメタクリレート500.0g（3.16モル）〕を0分でスタートさせ、50分にわたって加えた。フィードIIが終了（モノマーの99%以上が反応した）した後80分経って、フィードIII〔2-エチルヘキシルメタクリレート312.0g（1.58モル）〕をスタートさせ、30分かかって加えた。

【0054】180分経って、メタノール200gと水250gを上記溶液に加えた。120分還流させた。ついで溶媒の1470gとヘキサメチルジシロキサンをストリップして取出しながら一方でi-プロパノールの670gを加えた。これによりEHMA//EHMA/MAA、5//5/10ポリマーが55%固体で製造された。

【0055】上述のブロックポリマーを次の手順を用いて中和した。

手順A：N,N-ジメチルエタノールアミン

上記のように製造したEHMA//EHMA/MAAブロックポリマーを、このブロックコポリマー溶液にアミンを加え、均一な溶液が得られるまで通常2～3時間攪拌して中和（100%）した。中和後、脱イオン水でほぼ25%固体に戻した。

【0056】

【表7】

成 分	量 (グラム)
ブロックポリマー	102.5
N,N-ジメチルエタノールアミン	18.7
脱イオン水	102.5
合 計	223.7

固体重量% 25

pH: 8.4

【0057】手順B：水酸化カリウム

上記のように製造したEHMA//EHMA/MAAブロックポリマーを、このブロックコポリマー溶液に15%

水酸化カリウム水溶液を加え、均一溶液が得られるまで攪拌して中和（100%）した。中和後、脱イオン水でほぼ25%固体に戻した。

【0058】

【表8】

成 分	量 (グラム)
ブロックポリマー	102.5
水酸化カリウム(15%脱イオン水溶液)	78.6
脱イオン水	42.6
合 計	223.7

固体重量% 25

pH: 8.0

【0059】〔製法2〕MMA//MMA/MAA、10//5/5.7のブロックポリマー、分子量2150を次



の手順を用いて製造した。

【0060】3リットルフラスコにメカニカル攪拌機、温度計、窒素導入口および添加漏斗を備えつけた。845gのテトラヒドロフラン（THF）および2.4gのp-キシレンをフラスコに仕込んだ。ついで触媒のアセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート1.0モル溶液0.9mlを加えた。開始剤の1,1-ビス（トリメチルシロキシ）-2-メチルプロペン75.6g（0.326モル）を注入した。フィードI【アセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート1.0モル溶液0.9ml】をスタートさせ、150分にわたって加えた。フィードII【メチルメタクリレート164g（1.64モル）とトリメチルシリルメタクリレート387g（2.45モル）】を0分でスタートさせ、38分にわたって加えた。フィードIIが終了（モノマーの99%以上が反応した）した後55分経って、フィードIII【メチルメタクリレート326.7g（3.27モル）】をスタートさせ、30分にわたって加えた。

【0061】400分経って、乾燥メタノールの155gを上記溶液に加えて、蒸留を開始した。蒸留の第1段階の間に、55℃以下の沸点を有する物質320gをフラスコから除去した。除去されるべきメトキシトリメチルシラン（沸点=54℃）の理論量は280.0gである。蒸留は第2段階の間に続けられ、沸点は76℃に上昇した。蒸留の第2段階の間にi-プロパノールを全量で904g加えた。合計で溶媒の1161gを除去した。

【0062】ブロックポリマーを上記の如くN,N-ジメチルエタノールアミン（手順A）および水酸化カリウム（手順B）を用いて中和した。

【0063】【製法3】NBMA//NBMA/MAA（10//5/10）のブロックポリマーを次の手順を用いて製造した。

【0064】1リットルフラスコにメカニカル攪拌機、温度計、窒素導入口、乾燥管付出口および添加漏斗を備えつけた。350gのテトラヒドロフラン（THF）および1.0gのp-キシレンをフラスコに仕込んだ。ついで、触媒のアセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート1.0モル溶液300mlを加えた。開始剤の1,1-ビス（トリメチルシロキシ）-2-メチルプロペン20.0g（0.086モル）を注入した。フィードI【アセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート1.0モル溶液300ml】をスタートさせ、150分にわたって加えた。フィードII【n-ブチルメタクリレート61.1g（0.43モル）とトリメチルシリルメタクリレート136.0g（0.86モル）】を0分でスタートさせ、20分にわたって加えた。フィードIIが終了（モノマーの99%以上が反応した）した後200分経って、フィードII

I【n-ブチルメタクリレート121.8g（0.86モル）】をスタートさせ、30分にわたって加えた。

【0065】400分経って、乾燥メタノール55gを上記溶液に加え、蒸留を開始した。蒸留の第1段階の間に、55℃以下の沸点を有する物質112gをフラスコから除去した。除去されるべきメトキシトリメチルシラン（沸点=54℃）の理論量は98gである。蒸留は第2段階の間に続けられ、沸点は76℃に上昇した。蒸留の第2段階の間にi-プロパノールを全量で420g加えた。合計で508gの溶媒を除去した。

【0066】ブロックポリマーを、上記の如くN,N-ジメチルエタノールアミン（手順A）および水酸化カリウム（手順B）を用いて中和した。

【0067】【製法4】BMA//BMA/MAA、5//2.5/5、分子量1500のブロックコポリマーを次の手順を用いて製造した。

【0068】3リットルフラスコにメカニカル攪拌機、温度計、窒素導入口、乾燥管付出口および添加漏斗を備えつけた。780gのテトラヒドロフラン（THF）および3.6gのp-キシレンをフラスコに仕込んだ。ついで、触媒のアセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート1.0モル溶液3.2mlを加えた。開始剤の1,1-ビス（トリメチルシロキシ）-2-メチルプロペン144.0g（0.62モル）を注入した。フィードI【アセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート1.0モル溶液3.2ml】をスタートさせ、130分にわたって加えた。フィードII【n-ブチルメタクリレート220g（1.55モル）とトリメチルシリルメタクリレート490g（3.1モル）】を0分でスタートさせ、40分にわたって加えた。フィードIIが終了（モノマーの99%以上が反応した）した後30分経って、フィードIII【n-ブチルメタクリレート440g（3.1モル）】をスタートさせ、30分にわたって加えた。

【0069】240分経って、乾燥メタノール216gを上記溶液に加えて、蒸留を開始した。蒸留の第1段階の間に、55℃以下の沸点を有する物質210gをフラスコから除去した。蒸留は第2段階の間続けられ、沸点は76℃に上昇した。i-プロパノールを全量で900g加えて、蒸留を全量で溶媒の1438gが除去されてしまうまで続けた。このようにしてBMA//BMA/MAA 5//2.5/5ポリマーが57.7%固体で調製された。

【0070】ブロックポリマーを、N,N-ジメチルアミノエタノール（手順A）および水酸化カリウム（手順B）を用いて製法1に記載したように中和した。

【0071】【製法5】EHMA//MMA/MAA、5//10/10のブロックコポリマーを次の手順を用いて製造した。

【0072】12リットルフラスコにメカニカル攪拌

機、温度計、窒素導入口、乾燥管付出口および添加漏斗を備えつけた。3255gのテトラヒドロフラン（THF）および7.9gのp-キシレンをフラスコに仕込んだ。ついで、触媒のアセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート1.0モル溶液4.0mlを加えた。開始剤の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチルプロペン195.1g（1.12モル）を注入した。フィードI〔アセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート1.0モル溶液4.0ml〕をスタートさせ、150分にわたって加えた。フィードII〔エチルヘキシルメタクリレート1079g（5.44モル）〕を0分でスタートさせ、30分にわたって加えた。フィードIIが終了（モノマーの99%以上が反応した）した後、40分経って、フィードIII〔メチルメタクリレート1086.5g（10.9モル）とトリメチルシリルメタクリレート1774g（11.2モル）〕をスタートさせ、30分にわたって加えた。

【0073】240分経って、乾燥メタノール675gを上記溶液に加えて、蒸留を始めた。蒸留の第1段階の間に、55℃以下の沸点を有する物質1050.0gをフラスコから除去した。蒸留は第2段階の間続けられ、沸点は76℃に上昇した。i-プロパノールを全量で4025g加えて、蒸留を全量で溶媒5035gが除去されてしまうまで続けた。このようにしてEHMA/MMA/MAA 5//10/10ポリマーが48%固体で調製された。

10 【0074】ブロックポリマーN,N-ジメチルアミノエタノール（手順A）および水酸化カリウム（手順B）を用いて製法1に記載したように中和した。

【0075】実施例1（黒）

次の成分をビーカー中に磁気撹棒撹拌を行いながら順番に徐々に加えた。

【0076】

【表9】

成 分	量 (グラム)
スペシャルブラック4A、カーボンブラック 顔料（デグサ社、アレンダール、NJ）	40.0
製法2で得たポリマー （手順Aで中和した25%溶液）	32.0
ジエチレングリコール	30.4
脱イオン水	97.6

【0077】撹拌を顔料の凝集塊や乾燥かたまりが見えなくなるまで10～15分間続けた。混合物をミニモーターミル100（アイガーマシナリー社、ベンセンビル、IL 60106）に加えた。粉砕を4500rpmで行った。5分後、約1mlのジメチルアミノエタノール（ペンウォルト社、フィラデルフィア、PA 19102）を用いてpH7.5～8.5に調節した。粉砕は55分続けられ、その時点で粒子サイズはブルックヘブンBI-90パーチクルサイザー（ブルックヘブンインスツルメント社、ホルツビル、NY 11742）で測定すると167nmであった。分散液を真空下、3M 114A液体フィルターバック（3M社、セントポール、MN 55144）で濾過した。

【0078】上記の分散液160gを25%の中和したポリマー溶液の38.4部（上記）、脱イオン水91.5部およびジエチレングリコール30.1部を用いて希釈した。完成品の黒色インクを上記分散液の75部へ20

30 %ジエチレングリコール75部を加え30分にわたって撹拌して製造した。

【0079】このインクは次のような物理的特性を有していた。

【0080】表面張力： 38.0 dynes/cm

粘 度： 4.3 cps

pH : 8.1

黒色インクは良好な熱安定性を有し、目視により判断して優れた印刷性を備えていて、これはヒューレットパカードデスクジェットプリンター（ヒューレットパカード社、パロアルト、CA、購入）においてきれいで鮮明な黒色特性を示した（表I、IIおよびIII参照）。

【0081】実施例2

黒色インクジェットインクを次の手順を用いて製造した。

【0082】

【表10】

成 分	量 (重量部)
ラーベン <sup>®</sup> 1170、カーボンブラック顔料 (コロンビアケミカル社、ジェイムスバーグ、 NJ 08831)	5
製法2で得られたポリマー (手順Aで中和した25%溶液)	10
ジェチレングリコール	3.5
脱イオン水	6.5

【0083】上述の成分を実施例1に記載したようにビーカー中でプレミックスさせ、約2時間水平ミニミルで分散させ、ついで60部の水と15部のジェチレングリコールで希釈した。ついで仕上りのインクを2ミクロンフィルターフェルトで濾過して未分散粒子を除去した。インクは次の物理的特性を有していた。

【0084】粘 度: 3.3 cps

表面張力: 50.8 dynes/cm

pH: 8.5

粒子サイズ: 110nm (107nm、温度 (temp.) サイクリング後)

このインクをヒューレット・パッカードデスクジェットプリンター (ヒューレット・パッカード社、パロアルト、CA) 上できれいにしかも均一な密度で印刷した。-20℃ (4時間) / 70℃ (4時間) での4サイクル後の分散安定性は非常に良好であった (3ナノメートル変化)。(表I、IIおよびIII参照)。

【0085】実施例3 (黒色)

20 黒色のインクジェットインクを次の手順で製造した。

【0086】

【表11】

成 分	量 (重量部)
ラーベン <sup>®</sup> 1170、カーボンブラック顔料 (コロンビアケミカル社、ジェイムスバーグ、 NJ 08831)	5
製法1で得られたポリマー (手順Bで中和した25%溶液)	10
ジェチレングリコール	3.5
脱イオン水	6.5

【0087】上述の成分を実施例1に記載したようにビーカー中でプレミックスさせ、約2時間水平ミニミルで分散させ、ついで60部の水と15部のジェチレングリコールで希釈した。ついで仕上りのインクを2ミクロンフィルターフェルトで濾過して未分散粒子を除去した。インクは次の物理的特性を有していた。

【0088】粘 度: 3.2 cps

表面張力: 45.5 dynes/cm

pH: 8.9

粒子サイズ: 107nm (106nm、温度サイクリング

後)

このインクは優れた熱安定性を有し、ヒューレット・パッカードデスクジェットプリンター (ヒューレット・パッカード社、パロアルト、CA) 上できれいにしかも均一な密度で印刷される。(表I、IIおよびIII参照)。

【0089】実施例4 (黒色)

黒色のインクジェットインクを次の手順で製造した。

【0090】

【表12】

成 分	量 (重量部)
スペシャルブラック 4 A、カーボンブラック 顔料(デグサ社、アレンダールNJ 07401)	5
製法3で得られたポリマー (手順Bで中和した25%溶液)	10
ジエチレングリコール	8.9
脱イオン水	4.1

【0091】上述の成分を実施例1に記載したようにビーカー中でプレミックスし、約2時間水平ミニミルで分散し、ついで57.6部の水と14.4部のジエチレングリコールで希釈した。ついで仕上りのインクを2ミクロンフィルターフェルトで濾過して未分散粒子を除去した。インクは次の物理的特性を有していた。

【0092】粘 度: 3.8 cps

表面張力: 45.1 dynes/cm

pH : 7.7

粒子サイズ: 165nm (162nm、温度サイクリング後)

このインクは優れた熱安定性を有し、ヒューレット・パカードデスクジェットプリンター(ヒューレット・パカード社、パロアルト、CA)上できれいにしかも均一な密度で印刷される。(表I、IIおよびIII参照)。

【0093】対照例1(ランダムポリマー)

同一の化学組成と類似の分子量を有するランダムポリマ

ーを対照例としてラジカル重合で製造した。

【0094】メカニカル混合機、還流冷却器、窒素導入口、温度計および加熱マントルを備えた4つ口フラスコに2-プロパノール166gと2-ブタノン82gを仕込み、還流するように加熱した。これにメチルメタクリレート1081g、メタクリル酸463gおよびn-ドデシルメルカプタン46gからなる溶液を180分にかけて加えた。2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(VAZO 52、デュポン社製造)93g、2-プロパノール463gおよび2-ブタノン232gからなる第2フィード溶液を第1フィードと同時に、しかも210分かかって加えた。添加が終了した後、混合を30分還流しながら続けた。ポリマー溶液を真空乾燥で90%固体に濃縮した。次に水性インクビヒクルを次のように製造した。

【0095】

【表13】

成 分	量 (重量部)
ポリマー	25.7
脱イオン水	67.1
N,N-ジメチルエタノールアミン	7.2

ついで、分散液とインクを次のように製造した。

【表14】

【0096】

成 分	量 (重量部)
ラーベン <sup>®</sup> 1170、カーボンブラック 顔料(コロンビアケミカル社、ジェイムスバーグ、NJ 08831)	5
対照例1で得られたポリマー (25.7%溶液)	10
ジエチレングリコール	3.5
脱イオン水	6.5

【0097】上述の成分を実施例1に記載したようにビ 50 ーカー中でプレミックスし、約2時間水平ミニミルで分

散させ、ついで60部の水と15部のジエチレングリコールで希釈した。ついで仕上りのインクを2ミクロンフィルターフェルトで濾過して未分散粒子を除去した。インクは次の物理的特性を有していた。

【0098】粘度：3.8 cps

表面張力：48.9 dynes/cm

pH：8.7

粒子サイズ：98nm（103nm、温度（temp.）サイクリング後）

このインクはブロックコポリマー分散液を用いる実施例において製造されたインクと比較して熱インクジェットプリンター上で不揃いで印刷された。（表I、IIおよびIII参照）。

【0099】実施例5（シアン色）

シアン色インクを次の手順を用いて製造した。

【0100】

【表15】

成 分	量（重量部）
ハウコフター <sup>®</sup> ブルーG、XBT-583D （ハウバク社、ニューワーク、NJ）	30
製法2で得られたポリマー （手順Aで中和した25%溶液）	60
ジエチレングリコール	51
脱イオン水	159

【0101】上述の成分を実施例1に記載したようにビーカー中でブレミックスし、ついでミニモーターミル100（アイガーマシナリー社、ベンゼンビル、IL606）中で0.75mmガラスビーズを用い4500rpmのモータースピードで24分間分散させた。得られた10%の細かな顔料分散液を真空下、1ミクロンフィルタークロスで濾過した。仕上りの分散液は次の物理的特性を有する。

【0102】粘度：5.76 cps

表面張力：46.9 dynes/cm

pH：7.8

粒子サイズ：121nm

この分散液を印刷テストのためにジエチレングリコールと水の10/90 ジエチレングリコール/水混合物中で2%インクに希釈した。印刷テストをヒューレットパッカードプリンター（ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA）で行なった。（表I、IIおよびIII参照）。

【0103】実施例6（黄色）

黄色インクを次の手順を用いて製造した。

【0104】

【表16】

成 分	量（重量部）
サンブライト <sup>®</sup> イエロー17、プレスケーキ （21.5%固体、サンケミカル社、シンシナチ、OH 45232）	209
製法3で得られたポリマー （手順Aで中和した25%溶液）	36
SMA <sup>®</sup> 1000樹脂、DMEAで加水分解 （20%溶液、サートマー社、ウエストチェスター、PA 19382）	22.5
脱イオン水	32.2

【0105】上述の成分を実施例1に記載したようにビーカー中でブレミックスし、4500rpmのモータースピードで0.75mmガラスビーズを用いミニモーターミル100中で90分間分散させた。ついでその物質をさらに粒子のサイズを小さくするために7000～900

Opsi（493～634kg/cm<sup>2</sup>）の圧力下40分、マイクロ流動化装置（モデル110F、マイクロフルイディスク社、ニュートン、MA 02164）を通過させた。得られた細かい分散液を製法3に記載したように調製した30部の25%ポリマー溶液と95部の水で希釈し、つ

いで僅かの減圧下、1ミクロンフィルタークロスで濾過した。仕上りの10%分散液は次の物理的特性を有する。

【0106】粘 度： 6.25 cps

表面張力： 49.8 dynes/cm

pH : 8.92

粒子サイズ：205nm

この分散液を印刷テストのためにジェチレングリコールと水の10/90 ジェチレングリコール/水混合物中

で2%インクに希釈した。印刷テストをヒューレットパッカードディスクジェットプリンター（ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA）で行なった。（表I、IIおよびIII参照）。

【0107】実施例7（マゼンタ色）

マゼンタ色インクを次の手順を用いて製造した。

【0108】

【表17】

成 分	量（重量部）
サンファースト <sup>®</sup> マゼンタ122、プレス ケーキ（52.8%固体、サンケミカル社、 シンシナチ、OH 45232）	38
製法4で得られたポリマー （手順Aで中和した25%溶液）	40
ジェチレングリコール	34
脱イオン水	88

【0109】上述の成分を実施例1に記載したようにビーカー中でプレミックスし、ついで4500rpmのモータースピードで0.75mmガラスビーズを用いて24分間ミニモーターミル100で分散させた。得られた10%の細かな顔料分散液を僅かな減圧下、1ミクロンフィルタークロスで濾過した。仕上りの分散液は次の物理的特性を有している。

【0110】粘 度： 6.53 cps

表面張力： 41.1 dynes/cm

pH : 9.07

粒子サイズ：153nm

この分散液を印刷テストのためにジェチレングリコールと水の10/90 ジェチレングリコール/水混合物中で2%インクに希釈した。印刷テストをヒューレットパッカードディスクジェットプリンター（ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA）で行った。（表I、IIおよびIII参照）。

【0111】実施例8（マゼンタ色）

マゼンタ色インクを次の手順を用いて製造した。

【0112】

【表18】

成 分	量（重量部）
サンファースト <sup>®</sup> マゼンタ122、プレス ケーキ（52.8%固体、サンケミカル社、 シンシナチ、OH 45232）	38
製法5で得られたポリマー （手順Aで中和した25%溶液）	40
ジェチレングリコール	34
脱イオン水	88

【0113】上述の成分を実施例1に記載したようにプレミックスし、ついで4500rpmのモータースピードで0.75mmガラスビーズを用いて42分間、ミニモーターミル100で分散させた。得られた10%の細かい顔料分散液を減圧下、1ミクロンフィルタークロスで濾過した。仕上りの分散液は次の物理的特性を有していた。

【0114】

粘 度： 13.2 cps（30rpmで測定）

表面張力： 45.8 dynes/cm

pH : 7.6

粒子サイズ：164nm

この分散液を印刷テストのためにジェチレングリコールと水の混合物の10/90 ジェチレングリコール/水

混合物中で2%および4%インクになるように希釈した。印刷テストをインク小滴が感熱メカニズムで発生するヒューレットパッカードディスクジェットプリンター（ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA）およびインク小滴が圧電変換器の振動で発生するゼロックス4020カラーインクジェットプリンター（ゼロックス

社、フレモント、CA 94538）によって行なった。（表I、IIおよびIII参照）。

【0115】実施例9（マゼンタ色）

マゼンタ色インクを次の手順で製造した。

【0116】

【表19】

成 分	量（重量部）
サンファースト <sup>®</sup> マゼンタ122、プレス ケーキ（52.8%固体、サンケミカル社、 シンシナチ、OH 45232）	38
製法1で得られたポリマー （手順Aで中和した25%溶液）	40
ジェチレングリコール	34
脱イオン水	88

【0117】上述の成分を実施例1に記載されたようにビーカー中でプレミックスし、ついで4500rpmのモータースピードで0.75mmガラスビーズを用いて24分間ミニモーターミル100で分散させた。得られた細かな10%の顔料分散液を減圧下、1ミクロンのフィルタークロスで濾過した。仕上りの分散液は次の物理的特性を有していた。

【0118】

粘 度： 27.4 cps（12rpmで測定）

表面張力： 53.5 dynes/cm

pH : 8.89

粒子サイズ：158nm

20 この分散液を印刷テストのためにジェチレングリコールと水の混合物の10/90 ジェチレングリコール/水混合物中で2%インクになるように希釈した。印刷テストをインク小滴が圧電変換器の振動によって発生するゼロックス<sup>®</sup>4020カラーインクジェットプリンター（ゼロックス社、フレモント、CA 94538）で行った。（表I、IIおよびIII参照）。

【0119】

表 I 【分散安定性】

サンプル	前 (nm)	後 (nm)
対照例1	98	103
実施例1	167	198
実施例2	110	107
実施例3	107	106
実施例4	165	162
実施例5	125	118
実施例6	205	211
実施例7	153	163
実施例8	164	148
実施例9	158	151

注：分散液を4回70℃（4時間）／－20℃（4時間）の温度サイクルに付した。粒子サイズをブルックヘブンBI-90パーチクルサイザー（ブルックヘブンインスツルメント社、ホルツビル、NY 11742）で測定した。

【0120】

表 II 【印刷性－実施例印刷性】

対照例1	不良
実施例1	良好
実施例2	良好
実施例3	良好

40 実施例4	良好
実施例5	良好
実施例6	良好
実施例7	良好
実施例8	良好
実施例9	良好

【0121】（a）印刷性をヒューレットパッカードディスクジェット（ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA）および／またはゼロックス4020カラーインクジェットプリンター（ゼロックス社、フレモント、CA 94538）で種々のタイプの紙とフィルムを用

い測定した。

【0122】(b) 「不良」はしばしばのドット(点)なしと噴射によるむらのある印刷を意味する。「良好」は鮮明な縁と均一な高密度を有する非常に小さいドット

を意味する。

【0123】(c) すべてのサンプルは優れた耐光性と良好な耐水性および耐にじみ性を有していた。

【0124】

表 III [外皮形成時間 (Crusting Time)]

サンプル	短期(a)	長期(b)	相対湿度/温度(c)
対照例1	60	70	54/23
実施例1	60		71/22
実施例2	60	90	54/23
実施例3	60	90	54/23
実施例4	60	80	54/23
実施例5	70	180	30/26
実施例6	120	300	30/26
実施例7	60	300	30/26
実施例8	60	180	30/26
実施例9	90	300	26/25

(a) 最初の置き違えたドット。

(b) 第5回の置き違えたドット。

(c) 外皮形成時間は印刷カートリッジが印刷の前に排出(真空中で排出)したりまたは吐出できないように改造したディスクジェットプリンターで測定した。

【0125】実施例10

ブロックポリマーを次の手順で製造した。

〔製法6〕BMA//MAA 10//10、酸開始剤、酸ブロックポリマーを次の手順で製造した。

【0126】12リットルフラスコにメカニカル攪拌機、温度計、窒素導入口、乾燥管付出口および添加漏斗を備えつけた。3750gのテトラヒドロフラン (THF) および5.0gのp-キシレンをフラスコに仕込んだ。ついで、触媒のアセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート1.0モル溶液3mlを加えた。開始剤の1,1-ビス(トリメチルシロキシ)-2-メチルプロペン290.0g(1.25モル)を注入した。フィードI〔テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエートのアセトニトリル中の1.0モル溶液の3ml〕をスタートさせ、150分にわたって加えた。フィードII〔トリメチルシリルメタクリレート、1

975.0g(12.5モル)〕を0分でスタートさせ、50分にわたって加えた。フィードIIが終了(モノマーの99%以上が反応した)した後80分経って、フィードIII〔ブチルメタクリレート1770.0g(12.5モル)〕をスタートさせ、30分かけて加えた。

【0127】180分経って、メタノール780gを上記溶液に加えた。これを120分還流させた。ついで溶媒の5133gをストリップして取出しながら一方でi-プロパノール2350gを加えた。このようにしてBMA//MAA 10//10ポリマーが50%固体で調製された。

【0128】上述のブロックポリマーを次の手順を用いて中和させた。

手順A: N,N-ジメチルエタノールアミン

上記のように製造したBMA//MAAブロックポリマーを、このブロックコポリマー溶液にアミンを加え、均一な溶液が得られるまで通常2~3時間攪拌して中和(100%)した。中和後、脱イオン水でほぼ25%固体に希釈した。

【0129】

【表20】

成 分	量 (グラム)
ブロックポリマー	102.5
N,N-ジメチルエタノールアミン	21.0
脱イオン水	102.5
合 計	223.7

固体重量%: 25

pH: 8.4

【0130】手順B: 水酸化カリウム

上記のように製造したBMA//MAAブロックポリマーは、このブロックコポリマー溶液に15%水酸化カリウ

ム水溶液を加え、均一溶液が得られるまで攪拌して中和(100%)した。中和後、脱イオン水でほぼ25%固体に希釈した。

【0131】

【表21】



成 分	量 (グラム)
ブロックポリマー	102.5
水酸化カリウム (15%脱イオン水溶液)	88.9
脱イオン水	32.3
合 計	223.7

固体重量% : 25

pH : 8.4

【0132】実施例I (黒)

黒色インクをブラックコポリマー分散剤使用のカーボンブラックFW-200顔料(デグサ社、アレンダール、NJ)の水における濃縮分散液から製造した。カーボンブラック固体の14%および水酸化カリウムでpH8.

0に中和したBMA//MAA(10//10)コポリマー分散剤固体の9.3%を含有する水中における濃縮カーボンブラックFW-200顔料分散液を次の成分から磁気棒攪拌押器を有するビーカーに順番に加えることによって調製した。

【0133】

【表22】

成 分	量(グラム) 重 量 部
カーボンブラックFW-200顔料 (デグサ社、アレンダール、NJ)	14.0
製法1で得られたポリマー (手順Aで中和した25%溶液)	9.3
脱イオン水	76.7

【0134】攪拌を顔料の凝集塊や乾燥かたまりが見えなくなるまで10~15分間続けた。混合物をミニモーターミル100(アイガーマシナリー社、ベンゼンビル、IL60106)に加えた。粉碎を4500rpmで行った。5分後、水酸化カリウムを用いてpHを7.5~8.5に調節した。粉碎を55分間続け、その時点で粒子サイズをブルックヘブンBI-90パーチクルサイザー(ブルックヘブンインスツルメント社、ホルツビル、NY11742)で測定すると167nmであった。分

散液を真空下、3M114A液体フィルターバッグ(3M社、セントポール、MN55144)で濾過した。

【0135】黒色インクを次の成分を混合し、30分間攪拌することによって上記の如く調製されたカーボンブラックFW-200顔料の分散液から製造した。

【0136】

【表23】

成 分	量(グラム) 量 (重量部)			
	1(対照)	2	3	4
サンプル番号				
水	160	160	163	163
ジエチレングリコール	17.4	17.4	17.0	17.0
トリトン <sup>R</sup> CF-21(ローム&ハース、 フィラデルフィア、PA)	—	5.0	—	—
エーロゾル <sup>R</sup> MA-80 (アメリカンシ アナミド、リンデン、NJ)	—	—	5.0	5.2
エーロゾル <sup>R</sup> OT(75%)(アメリカン シアナミド、リンデン、NJ)	—	—	2.5	1.25
カーボンブラック FW-200 分散液	71.4	71.4	71.4	71.4

【0137】インクをスタイル1057 (ミード社、デ  
イトン、OH) と呼ばれるギルバートボンド紙 (25%  
綿) 上でヒューレット・パッカードディスクジェット  
(ヒューレット・パッカード社、パロアルト、CA) に  
より評価した。結果を以下の表IVに示す。

【0138】表 IV

試料番号	乾燥時間 (秒)
1 (対照)	170以上
2	75
3	5.0以下
4	=10

【0139】湿潤剤を含有するインクは湿潤剤を含有し  
ないインタを比べると良好に印刷され、非常に速やかに

触覚的にみても乾燥される。

【0140】実施例2

シアン色インクをブロックコポリマー分散体、使用のハ  
ウコフターブルーGBT-583 (クックソン顔料、  
ウェイン、NJ) の水中における濃縮分散液から製造し  
た。シアン顔料固体15%および水酸化カリウムでpH  
8.0に中和したBMA//MAA 10//10 コポリマ  
ー分散剤固体15%を含有する水中における濃縮シアン  
顔料分散液を次の成分から磁気棒攪拌器を有するビーカ  
ーに順番に加えることによって調製した。

【0141】

【表24】

成 分	量(グラム) (重量部)
ハウコフター <sup>R</sup> ブルーGBT-583	15
製法1で得られたポリマー (手順bで中和した25%溶液)	15
脱イオン水	70

【0142】攪拌を顔料の凝集塊や乾燥かたまりが見え  
なくなるまで10~15分間続けた。混合物をミニモー  
ターミル100 (アイガーマシナリー社、ベンゼンビ  
ル、IL 60106) に加えた。粉砕を4500rpmで  
行った。5分後、水酸化カリウムを用いてpHを7.5~  
8.5に調節した。粉砕を55分間続け、その時点で粒  
子サイズをブルックヘブンBI-90パーチクルサイザ  
ー (ブルックヘブンインスツルメント社、ホルツビル、  
NY 11742) で測定すると100nmであった。分

散液を真空下、3M 114A液体フィルターバッグ  
(3M社、セントポール、MN 55144) で濾過し  
た。

【0143】シアン色インクを次の成分を混合し、30  
分間攪拌することによって上述の如く調製されたシアン  
顔料の分散液から製造した。

【0144】

【表25】

成 分	量(グラム) (重量部)
シアン顔料分散液	66.7
ジエチレングリコール	23.5
水	137.3
トリトン <sup>®</sup> X-100	1.5 g

【0145】 湿潤剤を含有するインクは湿潤剤を含有しないインクを比べると良好に印刷され、触覚的に見ても

非常に速やかに乾燥される。

フロントページの続き

(72)発明者 ハワード・マトリツク  
アメリカ合衆国ニュージャージー州07732.  
ハイランズ、トウインライツテラス5デ  
ー

(72)発明者 アーサー・チャールズ・ショー  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州19331.  
コンコードビル、ピー・オー・ボックス  
789

(72)発明者 ハリー・ジョゼフ・スピネツリ  
アメリカ合衆国デラウェア州19802. ウイ  
ルミントン、ビッグロックドライブ4604

20 (72)発明者 ミケーレ・エリーゼ・シェパード  
アメリカ合衆国カリフォルニア州エスコ  
ンデイド、フエリシタレイン1351

(72)発明者 ジェローム・ホーホベルク  
アメリカ合衆国デラウェア州19803. ウイ  
ルミントン、チャタムドライブ2413

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)6月21日

【公開番号】特開平5-179183

【公開日】平成5年(1993)7月20日

【年通号数】公開特許公報5-1792

【出願番号】特願平4-153292

【国際特許分類第5版】

C09D 11/00 PSZ 7415-4J

11/02 PTF 7415-4J

PTG 7415-4J

【手続補正書】

【提出日】平成5年6月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性のキャリア媒体およびABまたはBABブロックコポリマーによって安定化された顔料粒子からなる熱インクジェット顔料入りインクにおいて、このインクがインクの乾燥時間を短縮するのに十分な界面活性剤の有効量を含有することを特徴とする上記顔料入りインク。

【請求項2】 水性のキャリア媒体およびABまたはBABブロックコポリマーによって安定化された顔料粒子およびインク乾燥時間を短縮するのに十分な界面活性剤の有効量からなる顔料入りインクであって：

(a) Aセグメントは式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})(\text{Y})$ を有するアクリル系モノマーの疎水性ホモポリマーまたはコポリマー〔式中、Xは水素または $\text{CH}_3$ であり、そしてYは $\text{C}(\text{O})\text{OR}_1$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2\text{R}_3$ またはCNであり、ここで $\text{R}_1$ は炭素原子の1～20個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、そして $\text{R}_2$ および $\text{R}_3$ は水素または炭素原子の1～9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基である〕であり、このAセグメントは少なくともほぼ300の平均分子量を有しそして水に不溶であり；そして

(b) Bセグメントは

(1) 式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})(\text{Y}^1)$ を有するアクリル系モノマー〔式中、Xは水素または $\text{CH}_3$ であり、そして $\text{Y}^1$ は $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2\text{R}_3$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_4\text{NR}_2\text{R}_3$ または $\text{C}(\text{O})\text{OR}_5$ であり、ここで $\text{R}_2$ および $\text{R}_3$ は水素または炭素原子の1～9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、 $\text{R}_4$ は炭素原子の1～5個を有するアルキルジラジカルであり、そして $\text{R}_5$ は炭素原子の1～20個を有するアルキルジラジカルであって、場合により1個またはそれ以上のヒドロキシルまたはエーテル基を含むものである〕；または

(2) (1)のアクリル系モノマーと式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})(\text{Y})$ を有するアクリル系モノマー〔式中、XおよびYは上述のAセグメントで定義した置換基である〕とのコポリマー；の親水性ポリマーまたはその塩であり、

このBセグメントは少なくともほぼ300の平均分子量を有し、水に可溶であるが、但し、該セグメントBは該ブロックコポリマーの約10～90重量%を構成するものであることからなる顔料入りインク。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0144

【補正方法】変更

【補正内容】

【0144】

【表25】

成 分	量 (グラム) (重量部)
シアン顔料分散液	66.7
ジエチレングリコール	23.5
水	137.3
トリトン $\text{R}_X-100$	1.5g

湿潤剤を含有するインクは湿潤剤を含有しないインクを比べると良好に印刷され、触覚的に見ても非常に速や

かに乾燥される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0145

【補正方法】変更

【補正内容】

【0145】本発明の要旨およびその実施態様を以下に要約して示す。1. 水性のキャリア媒体およびABまたはBABブロックコポリマーによって安定化された顔料粒子からなる熱インクジェット顔料入りインクにおいて、このインクがインクの乾燥時間を短縮するのに十分な界面活性剤の有効量を含有することを特徴とする上記顔料入りインク。2. 界面活性剤が陰イオン性または非イオン性である前項1記載の熱インクジェット顔料入りインク。3. 界面活性剤が全インク組成物の約0.1%〜約10%の量で存在する前項1記載の熱インクジェット顔料入りインク。4. 界面活性剤がポリアルキレンオキシド変性のポリジメチルシロキサン、ポリエチレンオキシド、オクチルフェノキシポリエトキシエタノール、スルホコハク酸ナトリウムのジオクチルエステル、スルホコハク酸ナトリウムのジヘキシルエステルまたはその混合物である前項1記載の熱インクジェット顔料入りインク。5. 水性のキャリア媒体およびABまたはBABブロックコポリマーによって安定化された顔料粒子およびインク乾燥時間を短縮するのに十分な界面活性剤の有効量からなる顔料入りインクであって：

(a) Aセグメントは式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})(\text{Y})$ を有するアクリル系モノマーの疎水性ホモポリマーまたはコポリマー〔式中、Xは水素または $\text{CH}_3$ であり、そしてYは $\text{C}(\text{O})\text{OR}_1$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2\text{R}_3$ または $\text{CN}$ であり、ここで $\text{R}_1$ は炭素原子の1〜20個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、そして $\text{R}_2$ および $\text{R}_3$ は水素または炭素原子の1〜9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基である〕であり、このAセグメントは少なくともほぼ300の平均分子量を有しそして水に不溶であり；そして

(b) Bセグメントは

(1) 式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})(\text{Y}^1)$ を有するアクリル系モノマー〔式中、Xは水素または $\text{CH}_3$ であり、そして $\text{Y}^1$ は $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2\text{R}_3$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_4\text{NR}_2\text{R}_3$ または $\text{C}(\text{O})\text{OR}_5$ であり、ここで $\text{R}_2$ および $\text{R}_4$

アリールまたはアルキルアリール基であり、 $\text{R}_4$ は炭素原子の1〜5個を有するアルキルジラジカルであり、そして $\text{R}_5$ は炭素原子の1〜20個を有するアルキルジラジカルであって、場合により1個またはそれ以上のヒドロキシルまたはエーテル基を含むものである〕；または

(2) (1)のアクリル系モノマーと式 $\text{CH}_2=\text{C}$

(X)(Y)を有するアクリル系モノマー〔式中、XおよびYは上述のAセグメントで定義した置換基である〕とのコポリマー；の親水性ポリマーまたはその塩であり、このBセグメントは少なくともほぼ300の平均分

子量を有し、水に可溶であるが、但し、該セグメントBは該ブロックコポリマーの約10〜90重量%を構成するものであることからなる顔料入りインク。6. 界面活性剤が陰イオン性または非イオン性である前項5記載の顔料入りインク。7. 界面活性剤が全インク組成物の約0.1%〜約10%の量で存在する前5項記載の顔料入りインク。8. 界面活性剤がポリアルキレンオキシド変性のポリジメチルシロキサン、ポリエチレンオキシド、オクチルフェノキシポリエトキシエタノール、スルホコハク酸ナトリウムのジオクチルエステル、スルホコハク酸ナトリウムのジヘキシルエステルまたはその混合物である前項5記載の顔料入りインク。9. 上記ブロックコポリマーのAセグメントが、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、メタクリロニトリル、2-トリメチルシロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、p-トリルメタクリレート、ソルビルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリロニトリル、2-トリメチルシロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、p-トリルアクリレートおよびソルビルアクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1つのモノマーから製造されるホモポリマーまたはコポリマーである前項5記載の顔料入りインク。10. 上記ブロックコポリマーのAセグメントがメチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレートまたは2-エチルヘキシルメタクリレートのポリマーである前項9記載の顔料入りインク。11. Aセグメントがメチルメタクリレートとn-ブチルメタクリレートのコポリマーである前項10記載の顔料入りインク。12. 上記ブロックコポリマーのBセグメントが、メタクリル酸、アクリル酸、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、第3-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリルアミド、アクリルアミドおよびジメチルアクリルアミドからなる群から選ばれた少なくとも1つのモノマーから製造されるホモポリマーまたはコポリマーである前項5または10記載の顔料入りインク。13. 上記ブロックコポリマーのBセグメントが、メタ

クリル酸またはジメチルアミノエチルメタクリレートのポリマーである前項5または10記載の顔料入りインク。14. 上記インクがほぼ0.1～10%の顔料、0.1～20%のブロックコポリマーおよび70～99.8%の水性のキャリヤ媒体を含有する前項5記載の顔料入りインク。15. 上記インクがほぼ0.1～5%の顔料、0.1～5%のブロックコポリマーおよび90～99.8%の水性のキャリヤ媒体を含有する前項14記載の顔料入りインク。16. 上記ブロックコポリマーのAセグメントがメチルメタクリレート、ブチルメタクリレートまたは2-エチルヘキシルメタクリレートのポリマーであり、Bセグメントがメタクリル酸またはジメチルアミノエチルメタクリレートのポリマーである前項14記載の顔料入りインク。17. Bセグメントが上記ブロックコポリマーのほぼ25～65重量%を構成している前項5または14記載の顔料入りインク。18. Aセグメントモノマーがメチルメタクリレートであり、Bセグメントがメチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項5または14記載の顔料入りインク。19. Aセグメントモノマーが2-エチルヘキシルメタクリレートであり、Bセグメントが2-エチルヘキシルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項5または14記載の顔料入りインク。20. Aセグメントモノマーがn-ブチルメタクリレートであり、Bセグメントがn-ブチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項5または14記載の顔料入りインク。21. Aセグメントモノマーがエチルヘキシルメタクリレートであり、Bセグメントがメチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである

前項5または14記載の顔料入りインク。22. Aセグメントモノマーがn-ブチルメタクリレートであり、Bセグメントが2-ヒドロキシエチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項5または14記載の顔料入りインク。23. Aセグメントモノマーがメチルメタクリレートであり、Bセグメントが2-ヒドロキシエチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項5または14記載の顔料入りインク。24.

Aセグメントモノマーがメチルメタクリレートであり、Bセグメントがエチルヘキシルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項5または14記載の顔料入りインク。25. Aセグメントモノマーがブチルメタクリレートであり、Bセグメントがブチルメタクリレートとジメチルアミノエチルメタクリレートのコポリマーである前項5または14記載の顔料入りインク。26. 水性のキャリヤ媒体が水と多価アルコールの混合物である前項5記載の顔料入りインク。27. 顔料粒子がほぼ0.01～5ミクロンの大きさを有する前項5記載の顔料入りインク。28. 表面張力がほぼ30～70ダイン/センチの範囲にあり、粘度がほぼ10～100cPの範囲にある前項5記載の顔料入りインク。29. Bセグメントに対する中和剤が有機塩基、アルカノールアミン、アルカリ金属ヒドロキシドおよびそれらの混合物からなる群より選ばれる前項5記載の顔料入りインク。30. Aセグメントモノマーがn-ブチルメタクリレートであり、Bセグメントがメチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項5または14記載の顔料入りインク。